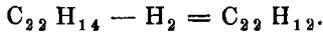
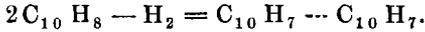


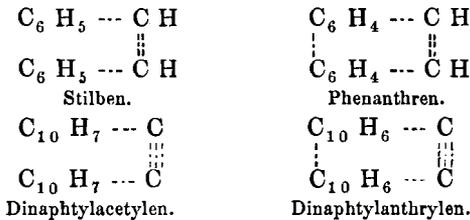
das Dinaphtylanthylen die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}$ hat, unterscheidet es sich von dem Dinaphtylacetylen nur durch ein Minus von H_2



Wie bekannt, geht das Naphtalin unter dem Einflusse der Hitze oder oxydirender Agentien unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in das Dinaphtyl über



Andererseits wissen wir, dass solche Verkettung aromatischer Gruppen nicht allein zwischen zwei verschiedenen Molekülen, sondern auch innerhalb desselben Moleküls erfolgen kann wie z. B. bei der Entstehung des Phenanthrens aus dem Stilben. Da nun die Bildung des Dinaphtylanthyrens unter der gleichzeitigen Einwirkung hoher Temperatur und oxydirender Agentien, wie dies die genannten Metalloxyde sind, stattfindet ¹⁾, so lässt sich die Beziehung des Dinaphtylanthyrens zu Dinaphtylacetylen durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das sublimirte Dinaphtylanthylen schmilzt bei 270° . Mit rauchender Salpetersäure liefert es eine Nitroverbindung, die bei 360° noch nicht schmilzt und bei höheren Temperaturen sich unter schwacher Verpuffung zersetzt. Aus der Pikrinsäureverbindung abgesehen, scheint es vollkommen weiss zu sein. Ich erhielt jedoch diesen Körper in so geringen Quantitäten, dass seine weitere Untersuchung aufgegeben werden musste.

Prof. A. Baeyer's Laboratorium.

69. Aug. Laubenheimer: Zur Geschichte der Nitroverbindungen. (Eingegangen am 11. Februar.)

Wie ich früher gezeigt habe ²⁾, reagiren Orthodinitroderivate mit Ammoniak und mit Natronlauge in der Weise, dass eine der Nitrogruppen durch NH_2 , resp. OH ersetzt wird. Kommt nun der Nitro-

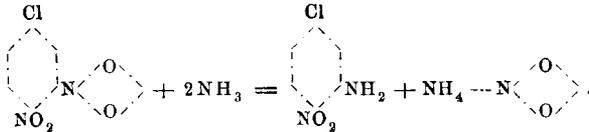
gruppe die Formel $\text{---N} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ zu, so sollte man erwarten, dass z. B.

¹⁾ C. Gräbe. Diese Berichte VI, 125.

²⁾ Diese Berichte IX, 1826.

bei Einwirkung von Ammoniak auf das Dinitrochlorbenzol von den Schmelzpunkten 36.3⁰, 37.1⁰ und 38.8⁰ neben Nitrochloranilin das

Ammoniumsalz der Säure¹⁾ H---N<  entstehe:



Es erschien mir von Interesse, diese mit der salpetrigen Säure

H---O---N::O isomere Säure H---N< , als deren Aether die

Nitroverbindungen aufzufassen sind, kennen zu lernen, und habe ich daher in nachbeschriebener Weise versucht, zunächst Salze dieser Säure zu erhalten.

Die alkoholische Lösung des erwähnten Dinitrochlorbenzols wurde unter guter Abkühlung mit Ammoniak gesättigt, darauf nach acht-tägigem Stehen die Flüssigkeit zur Abdunstung des überschüssigen Ammoniaks der Luft ausgesetzt und dann das gebildete Nitrochloranilin mit Wasser gefällt. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der vom Nitrochloranilin abfiltrirten Flüssigkeit fiel in reichlicher Menge ein Silbersalz aus, das nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser lange, dünne, etwas gelblich gefärbte Nadeln bildete und die Zusammensetzung AgNO₂ besass. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.		
Silber	70.13	69.98	69.83	69.84.

Wurde die wässrige Lösung dieses Silbersalzes mit der zur Ausfällung des Silbers gerade nöthigen Menge von Chlorkalium versetzt, so resultirte eine Flüssigkeit, welche sich gegen angesäuerte Jodkalium-Stärkelösung, Uebermangansäure, Goldchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul und Eisenvitriol genau wie eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium verhielt. Dass die bei Einwirkung von Anilin auf das Dinitrochlorbenzol auftretende Atomgruppe HNO₂ derart mit dem Anilin reagirt, da s Diazoamidobenzol, resp. Amidoazobenzol entsteht, habe ich schon früher erwähnt²⁾. Wenn nun auch alle diese Reactionen vollkommen mit denen der salpetrigen Säure übereinstimmen,

¹⁾ Nach Analogie mit der untersalpetrigen Säure H---N::O (vgl. diese Berichte X, 1306) müsste die Verbindung H---N<  eine Säure sein.

²⁾ Diese Berichte IX, 771.

so spricht doch andererseits Nichts dagegen, dass die Verbindung

$H \cdots N \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$ diese nicht in gleicher Weise zeigen könne. Zur Ent-

scheidung der Frage, ob bei den Reactionen zwischen Dinitroverbindungen und Ammoniak, resp. Natronlauge salpetrigsaure Salze oder

Salze der Säure $H \cdots N \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$ entstehen, erschien es mir am geeig-

netsten, aus dem oben erwähnten Silbersalz $AgNO_2$ ein anderes gut krystallisirendes Salz darzustellen und dessen Krystallform mit der des entsprechenden Nitrites zu vergleichen. Nun hat Topsöe¹⁾ mehrere salpetrigsaure Salze krystallographisch untersucht und giebt derselbe namentlich an, dass das Cadmium-Kaliumnitrit $Cd(NO_2)_2, 2KNO_2$ gut krystallisire. Da nun drei Cadmium-Kaliumnitrite existiren:

Würfel $Cd(NO_2)_2, KNO_2$ ²⁾

Prismen $Cd(NO_2)_2, 2KNO_2$ ³⁾

Tafeln $Cd(NO_2)_2, 4KNO_2$ ³⁾

wurde eine gewogene Menge des (nicht umkrystallisirten) über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes mit Wasser und der für Bildung von $Cd(NO_2)_2, 2KNO_2$ berechneten Menge von Cadmiumchlorid und Chlorkalium versetzt. Die nach mehreren Tagen vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure zuerst einige würfelförmige Krystalle ab, dann grosse Prismen, die in ihrer Form den von Topsöe untersuchten Krystallen ähnelten. Beide Arten von Krystallen konnten leicht durch Auslesen von einander getrennt werden, aber als die Prismen wieder in kaltem Wasser gelöst wurden und diese Lösung wieder verdunstete, schieden sich zunächst würfelförmige Krystalle aus, und erst aus der Mutterlauge krystallisirten wieder die prismatischen. Die Analyse des in Prismen krystallisirenden Salzes ergab Zahlen, welche mit den für die Formel $Cd(NO_2)_2, 2KNO_2$ berechneten übereinstimmen:

	Berechnet.	Gefunden.
Cadmium	29.93	30.31
Kalium	20.90	21.03

Hr. Dr. C. Bode wig hatte die Güte, die Krystallform dieser Prismen zu bestimmen. Es ergaben seine Messungen, dass diese Krystalle mit den von Topsöe untersuchten in krystallographischer Beziehung vollkommen identisch sind.

Bei der Darstellung dieses Cadmium-Kaliumdoppelsalzes wurde keine der betreffenden Verbindungen über die gewöhnliche Temperatur

¹⁾ Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 113.

²⁾ Hampe, Ann. Chem. 125, 348.

³⁾ Lang, Pogg. Ann. 118, 297.

erwärmt, um dem Einwande zu begegnen, dass etwa Erhitzung die „Umlagerung“ eines Salzes der Säure $H-N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ zu salpetrigs. Salze verursacht habe.

Ich glaube, dass die Bildung des salpetrigs. Salzes bei diesen Reactionen der Orthodinitroverbindungen in der Weise vor sich geht, dass bei dem Austritt der Nitrogruppe eine theilweise Aenderung in der Bindung der Atome eintritt:



dass aber dabei nicht eine eigentliche Atomwanderung innerhalb des Moleküles stattfindet.

Giessen, Univ.-Laborat., im Februar 1878.

70. O. Lietzenmayer: Ueber die Eigenschaft der Kupferdrahtnetzspirale, Wasserstoff zu absorbiren.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das metallische Kupfer, wie noch andere Metalle, die Fähigkeit besitzt, unter gewissen Verhältnissen Wasserstoffgas zu verdichten, insbesondere dann, wenn es in vertheiltem Zustande stark erhitzt, damit in Berührung tritt. Aus diesem Grunde findet man auch in der Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Fresenius ausdrücklich bemerkt, zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper kein aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoff reducirtes Kupferpulver zu verwenden, da dieses den Wasserstoff hartnäckig zurückhalte und so das Resultat der Analyse sehr beeinträchtigen könne, wie Schröter und Lautemann (Journal f. pract. Chemie 77, 316) auch deutlich nachgewiesen haben. Dass aber auch den an der Stelle des Kupferpulvers wohl überall nur gebräuchlichen Drehspänen, Draht- und Drahtnetzspiralen von Kupfer, auch Rollen von Kupferblech die Eigenschaft, Wasserstoff zu absorbiren, nicht ganz abgeht, darauf weist eine Notiz an derselben Stelle hin, wornach das frisch reducirte Kupfer, in welcher Form es auch in Anwendung komme, vor dem Einfüllen in die Verbrennungsröhre erst einige Zeit bei 100° erhitzt werden muss, um etwa verdichtetes Wasserstoffgas oder Wasserdampf daraus zu entfernen, da diese Temperatur ausreichen würde, wenn sich wirklich Kupferwasserstoff bei der Reduction auf der Spirale gebildet hat, diese Verbindung zu zerlegen, welche schon bei $+ 60^{\circ}$ C. zerfällt. Gegenwärtig dürften wohl in vielen Laboratorien als bequem zu handhaben und möglichst zweck-